Docket No: 6388-0518-0 PCT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Veronique ROULIER, et al

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HEREWITH

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/FR99/02361

INTERNATIONAL FILING DATE: 04 OCTOBER 1999

FOR: STABLE OIL-IN-WATER EMULSION, PROCESS FOR MANUFACTURING IT AND

ITS USE IN COSMETICS AND DERMATOLOGY

REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119 AND THE INTERNATIONAL CONVENTION

Assistant Commissioner for Patents Washington, D.C. 20231

Sir:

E. E.

The time that the

IĀ

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

COUNTRY

APPLICATION NO

DAY/MONTH/YEAR

FRANCE

98/12622

08 OCTOBER 1998

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/FR99/02361.

Respectfully submitted,

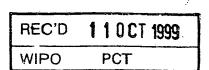
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND, MAIER & NEUSTADT, P.C.

Crystal Square Five Fourth Floor 1755 Jefferson Davis Highway Arlington, Virginia 22202 (703) 413-3000 Norman F. Oblon
Attorney of Record
Registration No. 24,618

William E. Beaumont Registration No. 30,996







BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

PRIORITY
DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 3 1 AOUT 1999

Pour le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE





DREVET D'INVENTION, CERTIFICAT D'UTILITE

Code de la propriété intellectuelle-Livre VI





26 bis, rue de Saint Pétersbourg 75800 Paris Cedex 08 Téléphoné : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

REQU	ETE EN	DELIN	RANCE
------	--------	-------	-------

ÉLIVRANCE	:	3
•		

Confirmation d'un dépôt par télécople	
• •	_
Cet imprimé est à remplir à l'encre noire en lettres	apitales

DATE DE REMISE DES PIÈCES N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL DÉPARTEMENT DE DÉPÔT 75. 98 12622 - DATE DE DÉPÔT 08 OCT. 1998 2 DEMANDE Nature du titre de propriété industrielle To brevet d'invention demande divisionnaire de brevet européen brevet d'invention Établissement du rapport de recherche différé immédiat Le demandeur, personne physique, raquiert le paiement échelonné de la redevance Titre de l'invention (200 caractères maximum) Rimul sion huile-dans-eau stable, son procédé	L'OREAL B. TRZIER HE 6, rue Bertr 92585 CLICHY n°du pouvoir permanent 4412 certificat d'utilité n°	références du correspondant déléphone 01.47.56.80.61
domaines cosmétique et dermatologique	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	-ec-son-ucilisacion dans-195-
3 DEMANDEUR (S) 1° SREN		· T
Nom et prénoms (souligner le nom patronymique) ou dénomination	 '	Forme juridique
L'OREAL		S.A.
Nationalité (s) Française		
Adresse (s) complète (s)		Pays
14. rue Royale 75008 PARIS	· .	FRANCB
	Misance de place, poursuivre sur papier l	
	Si la réponse est non, fournir une	
5 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES requise pour la 1ère tois		au dépôt ; joindre copie de la décision d'admission
6 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'U pays d'origine numéro	NE DEMANDE ANTÉRIEURE date de dépôt	nature de la demande
		·
7 DIVISIONS antérieures à la présente demande n° dat	29	n* date
8 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE SIGNATUR (nom et qualité du signataire - n° d'inscription)	E DU PRÉPOSÉ À LA RÉCEPTION	SIGNATURE APRÈS ENREGISTREMENT DE LA DEMANDE À L'INI

DÉSIGNATION DE L'INVENTEUR

(si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Nº D'ENREGISTREMENT NATIONAL · ·

DIVISION ADMINISTRATIVE DES BREVETS

26bis, rue de Saint-Pétersbourg 75800 Paris Cédex 08

(0A98245/CR)

Tél.: 01 53 04 53 04 - Télécopie: 01 42 93 59 30

9812622

TITRE DE L'INVENTION:

EMULSION HUILE-DANS-BAU STABLE, SON PROCEDE DE FABRICATION ET SON UTILISATION DANS LES DOMAINES COSMETIQUE ET DERMATOLOGIQUE

LE(S) SOUSSIGNÉ(S)

L'OREAL

14. Rue Royale **75008 PARIS**

*DÉSIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) (indiquer nom, prénoms, adresse et souligner le nom patronymique)

Madame ROULIER Véronique 14, Rue Pierre Dupont **75010 PARIS** FRANCE

Monsieur QUEMIN Eric 20 Bis, Rue d'Artois 93290 TREMBLAY-EN-FRANCE FRANCE

NOTA: A titre exceptionnel, le nom de l'inventeur peut être suivi de celui de la société à laquelle il appartient (société d'appartenance) lorsque celle-ci est différente de la société déposante ou titulaire.

Date et signature (s) du (des) demandeur (s) ou du mandataire

14/10/98

B. TEZIER HERMAN

L'invention se rapporte à une émulsion huile-dans-eau (H/E) stable, comportant des globules d'huile ayant une taille moyenne inférieure à 20 microns et contenant au moins 15 % de phase huileuse et au moins un copolymère d'acide carboxylique à chaîne grasse. L'invention se rapporte aussi au procédé de préparation d'une telle émulsion et à son utilisation dans les domaines cosmétique et/ou dermatologique.

Pour diverses raisons liées en particulier à leur grand confort d'utilisation et à leur fraîcheur, les compositions cosmétiques se présentent le plus souvent sous la forme d'une émulsion du type huile-dans-eau, comportant une phase huileuse dispersée de manière homogène dans une phase aqueuse. Dans ces émulsions classiques, la taille des globules constituant la phase grasse est généralement supérieure à plusieurs dizaines de microns. De telles émulsions peuvent avoir des propriétés cosmétiques (toucher huileux) et physiques (stabilité) insuffisantes. L'insuffisance de stabilité se traduit par l'apparition d'un phénomène de séparation (déphasage) entre les phases aqueuse et huileuse de l'émulsion. Cette instabilité nuit à la conservation des émulsions.

15

20

25

30

35

40

45

Pour obtenir une émulsion stable, il est nécessaire d'y ajouter des agents émulsionnants (ou tensioactifs) qui se mettent à l'interface des phases aqueuse et huileuse. Toutefois, la présence de tensioactifs a plusieurs inconvénients, notamment elle nécessite le plus souvent de fabriquer l'émulsion à chaud, ce qui limite notamment la nature des actifs à introduire dans l'émulsion. En particulier, ce procédé exclut l'emploi d'actifs thermosensibles. Aussi, cherche-t-on à s'affranchir des tensioactifs. Par ailleurs, les tensioactifs peuvent entraîner des irritations, en particulier chez les personnes ayant une peau sensible.

La demanderesse a découvert, de manière inattendue, que l'on pouvait préparer des émulsions ayant un taux important de phase huileuse et exempte de tensioactif, en ayant des globules d'huile ayant une taille moyenne inférieure à 20 microns et en utilisant un copolymère constitué d'une fraction majoritaire de monomère acide carboxylique monooléfiniquement insaturé en C₃-C₆ ou de son anhydride et d'une fraction minoritaire de monomère ester à chaîne grasse d'acide acrylique.

La présente invention a donc pour objet une émulsion comportant une phase huileuse dispersée dans une phase aqueuse, caractérisée en ce que les globules de la phase huileuse ont une taille moyenne inférieure à 20 microns, en ce que la phase huileuse constitue au moins 15 % en poids par rapport au poids total de l'émulsion et en ce que la phase aqueuse contient au moins un copolymère constitué d'une fraction majoritaire de monomère acide carboxylique monooléfiniquement insaturé en C₃-C₆ ou de son anhydride et d'une fraction minoritaire de monomère ester à chaîne grasse d'acide acrylique.

Certes, il est connu d'utiliser des polymères à chaîne grasse pour stabiliser une émulsion, mais quand la quantité d'huile est trop importante, l'émulsion a néanmoins tendance à se déstabiliser au cours du temps. Selon la présente

e. .

importante d'huile du fait que les globules d'huile ont une taille suffisamment pétite.

Les copolymères utilisés dans l'émulsion de l'invention ont l'avantage, par rapport aux tensioactifs habituellement utilisés, non seulement de stabiliser l'émulsion mais aussi de la gélifier. En outre, contrairement aux tensioactifs, ils ne pénètrent pas dans la peau, ce qui réduit considérablement le risque d'irritation.

Les copolymères utilisés dans les émulsions conformes à la présente invention sont préparés en polymérisant une quantité prépondérante de monomère acide carboxylique monooléfiniquement insaturé ou de son anhydride, à une quantité plus faible de monomère ester acrylique à chaîne grasse. On entend par chaîne grasse un radical alkyle linéaire ou ramifiée, comportant de 8 à 30 atomes de carbone.

La quantité de monomère acide carboxylique ou de son anhydride va de préférence de 80 à 98 % en poids et plus particulièrement de 90 à 98 % en poids tandis que l'ester acrylique est présent dans des quantités allant de 2 à 20 % en poids et plus particulièrement de 1 à 10 % en poids, les pourcentages étant calculés par rapport au poids total des deux monomères.

Les monomères carboxyliques préférentiels sont choisis parmi ceux répondant à la formule (I) suivante :

$$\begin{array}{ccc}
& & & R \\
| & & | \\
C-COOH & (I)
\end{array}$$

10

15

20

30

où R désigne l'hydrogène, un halogène, un groupe hydroxyle, un groupe lactone, un groupe lactame, un groupe cyanogène (-C=N), un groupe alkyle monovalent, un groupe aryle, un groupe alkylaryle, un groupe aralkyle ou un groupe cycloaliphatique.

Les monomères carboxyliques particulièrement préférés sont choisis parmi l'acide acrylique, l'acide méthacrylique ou leurs mélanges.

Les monomères esters acryliques à chaîne grasse sont préférentiellement choisis parmi ceux répondant à la formule (II) suivante :

$$CH_2 = C-COOR_2$$
 (II)

où R₁ est choisi dans le groupe formé par l'hydrogène, le radical méthyle et le radical éthyle, et R₂ est un groupe alkyle en C₈-C₃₀.

Les monomères esters particulièrement préférés sont ceux pour lesquels R_1 est l'hydrogène ou un radical méthyle et R_2 est un groupe alkyle en C_{10} - C_{22} .

Le copolymère utilisé dans l'émulsion de l'invention peut être éventuellement réticulé à l'aide d'un agent réticulant utilisé en une quantité allant de 0,1 à 4 %, de préférence de 0,2 à 1 % en poids par rapport au poids total de monomères carboxyliques et de monomères esters acryliques. L'agent réticulant peut être choisi notamment parmi les monomères polymérisables contenant un groupe CH₂=C- polymérisable et au moins un autre groupe polymérisable, dont les liaisons insaturées ne sont pas conjuguées l'une par rapport à l'autre.

5

20

35

40

45

10 Ces copolymères sont décrits dans le document EP-A-0268164 et sont obtenus selon les méthodes de préparation décrites dans ce même document.

On utilise plus particulièrement les copolymères présentant une viscosité mesurée au viscosimètre BROOKFIELD dans une solution d'eau à 2% et à 25°C, inférieure ou égale à 5000 cPs (5 Pa.s)-et-plus-préférentiellement-de-l'ordre d'environ 3000 cPs (3 Pa.s), et plus spécialement les copolymères acrylate/C₁₀-C₃₀-alkylacrylate tels que les produits vendus sous les noms PEMULEN TR1, PEMULEN TR2 et CARBOBOL 1382 par la Société GOODRICH, ou bien leurs mélanges.

Le copolymère est utilisé dans l'émulsion conforme à l'invention dans des concentrations allant de préférence de 0,1 à 4 % en poids et plus particulièrement de 0,1 à 2 % en poids par rapport au poids total de l'émulsion.

Avantageusement, l'émulsion de l'invention est exempte de tensioactif. Ainsi, du fait de l'absence de tensioactif, cette émulsion présente l'avantage de permettre l'incorporation d'actifs thermosensibles et de ne pas être irritante pour les peaux particulièrement sensibles.

Par ailleurs, la taille moyenne des globules de la phase huileuse, mesurée en nombre par une méthode de diffraction laser, est inférieure à 20 microns, et elle va de préférence de 0,5 à 15 microns. Du fait de la finesse de ces globules d'huile, l'émulsion obtenue présente des qualités sensorielles et visuelles particulièrement satisfaisantes.

La nature de la phase huileuse de l'émulsion selon l'invention n'est pas critique. La phase huileuse peut ainsi être constituée par tous les corps gras et notamment les huiles, classiquement utilisés dans les domaines cosmétique et dermatologique.

Parmi les huiles utilisables dans l'émulsion de l'invention, on peut notamment citer par exemple les huiles végétales (jojoba, avocat), les huiles minérales (vaseline), les huiles de synthèse (palmitate d'éthylhexyle, myristate d'isopropyle), les huiles de silicone volatil s (cyclométhicone) ou non volatiles et les huiles fluorées. Les autres corps gras susceptibles d'être présents dans la phase huileus peuvent être par exemple les acides gras, les alcools gras et les cires (cire liquide de jojoba).

La phase huileuse de l'émulsion peut représenter de 15 à 45 % en poids et mieux de 20 à 30 % en poids du poids total de l'émulsion.

L'émulsion selon l'invention peut être utilisée dans tous les domaines où ce type de forme galénique est intéressant, et notamment dans les domaines cosmétique et dermatologique. Quand elle constitue une composition cosmétique et/ou dermatologique, elle contient, en outre, avantageusement un milieu physiologiquement acceptable, c'est-à-dire compatible avec la peau, les muqueuses, les ongles et/ou les cheveux.

5

10

15

35

40

Les émulsions, objet de l'invention, trouvent leur application dans un grand nombre de traitements cosmétiques et/ou dermatologiques de la peau, des muqueuses et des cheveux, y compris le cuir chevelu, notamment pour la protection, le soin, le nettoyage et/ou le maquillage de la peau et/ou des muqueuses, pour la protection, le soin et/ou le nettoyage des cheveux et/ou pour le traitement thérapeutique de la peau, des cheveux et/ou des muqueuses (lèvres).

Les émulsions selon—l'invention peuvent—par—exemple être—utilisées comme produits de soin et/ou de nettoyage pour le visage sous forme de crèmes ou de laits ou comme produits de maquillage (peau et lèvres) par incorporation de charges, de pigments ou de colorants.

Aussi, l'invention a encore pour objet l'utilisation cosmétique de l'émulsion telle que définie ci-dessus pour le traitement, la protection, le soin et/ou le nettoyage de la peau, des muqueuses et/ou les cheveux, et/ou pour le maquillage de la peau et/ou des muqueuses.

L'invention a aussi pour objet l'utilisation de l'émulsion telle que définie ci-dessus 30 pour la fabrication d'une composition dermatologique destinée au traitement et/ou à la protection de la peau, des muqueuses et/ou les cheveux.

En outre, de façon connue, les émulsions de l'invention peuvent contenir des adjuvants habituels dans le domaine cosmétique ou dermatologique, tels que des actifs hydrophiles ou lipophiles, des conservateurs, des antioxydants, des parfums, des solvants, des charges, des filtres, des matières colorantes, des agents basiques (triéthanolamine) ou acides et encore des vésicules lipidiques. Ces adjuvants sont utilisés dans les proportions habituelles dans le domaine cosmétique ou dermatologique, et par exemple de 0,01 à 30 % du poids total de l'émulsion, et ils sont, selon leur nature, introduits dans la phase aqueuse ou dans la phase huileuse de l'émulsion, ou encore dans des vésicules. Ces adjuvants ainsi que leurs concentrations doivent être tels qu'ils ne modifient pas la propriété recherchée pour l'émulsion.

Si l'on souhaite obtenir une émulsion moins fluide, on peut y ajouter un ou plusieurs gélifiants comme les argiles, les gommes polysaccharides (gomme de xanthane), les polymères carboxyvinyliques ou carbomers. Ces gélifiants sont

utilisés à des concentrations allant de 0,1 à 10 %, de préférence 0,1 à 5 % et mieux de 0,1 à 3 % du poids total de la composition.

Les émulsions de l'invention peuvent éventuellement être exemptes de solvant. Ceci va aussi dans le sens d'une émulsion peu agressive et non irritante susceptible d'être utilisée par des personnes à peau sensible. Toutefois, si nécessaire, elles peuvent contenir un solvant, notamment un alcool inférieur comportant de un à six atomes de carbone, plus particulièrement l'éthanol. La quantité de solvant peut aller jusqu'à 30 % du poids total de la composition.

Les émulsions selon l'invention peuvent être préparées par tout moyen approprié permettant d'obtenir des tailles de globules huileux inférieures à 20 microns. Selon un mode préféré de réalisation de l'invention, elles sont préparées en utilisant une membrane microporeuse, cette technique permettant d'obtenir une taille de globules particulièrement adaptée au but de l'invention. Une telle technique est décrite par exemple dans le document EP-A-546174.

Aussi, l'invention a encore pour objet un procédé de fabrication de l'émulsion telle que définie ci-dessus, consistant à introduire sous pression la phase huileuse dans la phase aqueuse contenant le copolymère, à travers une membrane en verre poreux hydrophile ayant une taille moyenne des pores allant de 0,1 à 5 μm et de préférence de 0,3 à 3 μm, à une pression supérieure à la pression critique.

De préférence, la membrane est préalablement traitée sous vide et aux ultrasons dans de l'eau déminéralisée contenant environ 2 grammes par litre de phase aqueuse de la composition selon l'invention, ce traitement durant environ une heure.

On entend par "pression critique" la pression minimum nécessaire pour l'introduction d'une phase dispersée dans une phase continue à travers une membrane de verre poreuse ayant une taille de pores déterminée. La pression critique (en kPa) est définie par l'équation suivante :

 $Pc = 4\gamma_{ow}cos\theta/D_{m}$

5

10

20

35

dans laquelle γ_{ow} est la tension interfaciale (mN/m), θ est l'angle de contact (rad) et D_m est la taille moyenne des pores (µm) de la membrane de verre poreuse.

Dans le procédé de l'invention, la pression utilisée est de préférence de Pc + 20 40 kPa.

On peut utiliser par exemple une membrane ayant une taille de pores allant de 0,1 à 5 µm en utilisant une pression allant de préférence de 350 à 30 kPa (3,5 à 0,3 bars). De préférence, la membrane utilisée a une taille de pores de 0,3 µm, de 0,7 µm ou de 2,8 µm et on utilise alors une pression allant respectivement de 220 à 320 kPa (2,2 à 3,2 bars), de 140 à 200 kPa (1,4 à 2 bars) et de 30 à 70 kPa (0,3 à 0,7 bars).

Les exemples suivants illustrent l'invention. Dans ces exemples, les pourcentages sont donnés en poids.

Exempl 1:

5			
	Phase A	0,75	%
	Pemulen TR2	0,75	%
	Triéthanolamine	0,2	%
10	Conservateurs Eau déminéralisée	qsp 100	%
	Phase B Huile de silicone volatile (cyclopentasiloxane)	20	% %

Mode opératoire: Une membrane ayant une taille de pores de 0,7 μm est immergée dans un litre d'eau déminéralisée contenant 2 grammes de phase A, puis elle est mise sous vide et aux ultrasons pendant une heure.

Après ce traitement de la membrane, la phase A est pompée pour passer à l'intérieur de la membrane. La phase B est mise sous pression jusqu'à la pression critique de 170 kPa (1,7 bars). On émulsionne ensuite la phase B dans la phase A sous une pression de 190 kPa (1,9 bars).

On obtient une émulsion très fine et très agréable à l'application.

REVENDICATIONS

- 1. Emulsion comportant une phase huileuse dispersée dans une phase aqueuse, caractérisée en ce que les globules de la phase huileuse ont une taille moyenne inférieure à 20 microns, en ce que la phase huileuse constitue au moins 15 % en poids par rapport au poids total de l'émulsion et en ce que la phase aqueuse contient au moins un copolymère constitué d'une fraction majoritaire de monomère acide carboxylique monooléfiniquement insaturé en C₃-C₆ ou de son anhydride et d'une fraction minoritaire de monomère ester à chaîne grasse d'acide acrylique.
- 2. Emulsion selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle est exempte de tensioactif.
- 15 3. Emulsion selon la revendication 1-ou-2, caractérisée en ce que la quantité de monomère acide carboxylique ou de son anhydride dans le copolymère varie de 80 à 98 % en poids et que la quantité de monomère ester varie de 20 à 2 % en poids, les pourcentages en poids étant exprimés par rapport au poids total des deux monomères.
- Emulsion selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que le monomère acide carboxylique est un composé de formule (I) :

10

25

30

35

40

où R désigne l'hydrogène, un halogène, un groupe hydroxyle, un groupe lactone, un groupe lactame, un groupe cyanogène, un groupe alkyle monovalent, un groupe aryle, un groupe alkylaryle, un groupe aralkyle ou un groupe cycloaliphatique et que le monomère ester est un composé de formule (II) :

- où R_1 est choisi dans le groupe formé par l'hydrogène, un radical méthyle et un radical éthyle et R_2 est un groupe alkyle en C_8 - C_{30} .
- 5. Emulsion selon la revendication précédente, caractérisée en ce que le monomère acide carboxylique est choisi parmi l'acide acrylique, l'acide méthacrylique ou leurs mélanges, et que le monomère ester est choisi parmi les monomères de formule (II) dans laquelle R₁ est l'hydrogène ou le radical méthyle et R₂ est un groupe alkyle en C₁₀-C₂₂.
- 6. Emulsion selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le copolymère est présent en une quantité allant de 0,1 à 4 % en poids et de préférence de 0,1 à 2 % en poids du poids total de l'émulsion.

7. Emulsion selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la taille moyenne des globules de la phase huileuse va de 0,5 à 15 microns.

5

- 8. Emulsion selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la phase huileuse de l'émulsion représente de 15 à 45 % en poids et de préférence de 20 à 30 % en poids du poids total de l'émulsion.
- 10 9. Emulsion selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle constitue une composition cosmétique et/ou dermatologique.
- 10. Emulsion selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle contient au moins un additif choisi parmi les actifs hydrophiles, les actifs lipophiles, les conservateurs, les antioxydants, les parfums, les solvants, les charges, les filtres solaires, les pigments, les matières colorantes, les agents basiques, les agents acides, les vésicules lipidiques et les gélifiants.

20

11. Utilisation cosmétique de l'émulsion selon l'une quelconque des revendications 1 à 10 pour le traitement, la protection, le soin et/ou le nettoyage de la peau, des muqueuses et/ou les cheveux, et/ou pour le maquillage de la peau et/ou des muqueuses.

25

12. Utilisation de l'émulsion selon l'une quelconque des revendications 1 à 10 pour la fabrication d'une composition dermatologique destinée au traitement et/ou à la protection de la peau, des muqueuses et/ou les cheveux.

13. Procédé de fabrication d'une émulsion telle que définie dans les revendications 1 à 10, consistant à introduire sous pression la phase huileuse dans la phase aqueuse contenant le copolymère, à travers une membrane en verre poreux hydrophile ayant une taille moyenne de pores allant de 0,1 à 5 μm et de préférence de 0,3 à 3 μm, à une pression supérieure à la pression critique.

35

14. Procédé de fabrication selon la revendication 13, caractérisé en ce que la pression va de 30 à 350 kPa.